



2812

PATENT

Attorney Docket No. 04329.2222-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#3  
Fried  
Page  
320  
Olary

In re Application of:

Kouji MATSUO et al.

Serial No.: 09/492,780

Filed: January 28, 2000

For: SEMICONDUCTOR DEVICE AND  
METHOD OF MANUFACTURING  
THE SAME

Group Art Unit: 2812

Examiner: Unknown

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

RECEIVED

APR 27 2000

TECHNOLOGY CENTER 2800

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 11-022688, filed January 29, 1999, Japanese Patent Application Number 11-041343, filed February 19, 1999, and Japanese Patent Application Number 11-267207, filed September 21, 1999, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants claim for priority, a certified copy of the priority applications are filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:

Darren M. Jiron  
Reg. No. 45,777

Dated: April 25, 2000

LAW OFFICES

FINNEGAN, HENDERSON,  
FARABOW, GARRETT,  
& DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N. W.  
WASHINGTON, DC 20005  
202-408-4000



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第267207号

出 願 人

Applicant (s):

株式会社東芝

RECEIVED

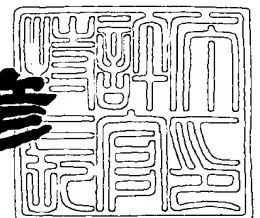
APR 27 2000

TECHNOLOGY CENTER 2800

2000年 1月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3001194

【書類名】	特許願
【整理番号】	A009904872
【提出日】	平成11年 9月21日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01L 27/00
【発明の名称】	半導体装置及びその製造方法
【請求項の数】	9
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横 浜事業所内
【氏名】	須黒 恭一
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横 浜事業所内
【氏名】	松尾 浩司
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横 浜事業所内
【氏名】	中村 新一
【特許出願人】	
【識別番号】	000003078
【氏名又は名称】	株式会社 東芝
【代理人】	
【識別番号】	100058479
【弁理士】	
【氏名又は名称】	鈴江 武彦
【電話番号】	03-3502-3181
【選任した代理人】	
【識別番号】	100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板の主面側に形成された絶縁膜を有し、該絶縁膜が、金属酸化物からなる複数の粒状絶縁領域と、隣接する粒状絶縁領域間に形成された非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域と、から構成されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】

前記粒状絶縁領域は、前記金属酸化物の結晶を少なくとも含んで構成され、前記粒間絶縁領域は、シリコン、酸素及び前記金属酸化物を構成する金属元素を少なくとも含んだ非晶質絶縁物で構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 3】

前記粒状絶縁領域は、前記金属酸化物の結晶を少なくとも含んで構成され、前記粒間絶縁領域は、酸素及び前記金属酸化物を構成する第 1 の金属元素とは異なる第 2 の金属元素を少なくとも含んだ非晶質絶縁物で構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 4】

前記粒状絶縁領域は、前記金属酸化物の結晶粒によって構成され、前記粒間絶縁領域は、前記金属酸化物と同種の非晶質金属酸化物によって構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 5】

前記絶縁膜は、前記粒状絶縁領域及び粒間絶縁領域から構成される主絶縁領域の少なくとも一方の表面を覆い、前記粒間絶縁領域を構成する非晶質絶縁物と同種の非晶質絶縁物からなる被覆絶縁領域を、さらに含んで構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 6】

半導体基板の主面側に金属化合物膜を形成する工程と、前記金属化合物膜を酸化して、前記金属化合物膜を構成する金属元素の金属酸化物からなる粒状絶縁領

域と、隣接する粒状絶縁領域間に形成された非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域と、から構成される絶縁膜を形成する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記金属化合物膜は、前記金属酸化物を構成する金属元素及びシリコンを少なくとも含んで構成され、前記粒状絶縁領域は、前記金属酸化物の結晶を少なくとも含んで構成され、前記粒間絶縁領域は、シリコン、酸素及び前記金属酸化物を構成する金属元素を少なくとも含んだ非晶質絶縁物で構成されている、ことを特徴とする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記金属化合物膜は、前記金属酸化物を構成する第 1 の金属元素及び第 1 の金属元素とは異なる第 2 の金属元素を少なくとも含んで構成され、前記粒状絶縁領域は、前記金属酸化物の結晶を少なくとも含んで構成され、前記粒間絶縁領域は、酸素及び第 2 の金属元素を少なくとも含んだ非晶質絶縁物で構成されている、ことを特徴とする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

前記金属化合物膜は、前記金属酸化物を構成する金属元素を少なくとも含んで構成され、前記粒状絶縁領域は、前記金属酸化物の結晶粒によって構成され、前記粒間絶縁領域は、前記金属酸化物と同種の非晶質金属酸化物によって構成されている、ことを特徴とする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置及びその製造方法、特にゲート絶縁膜等の絶縁膜の性能向上に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

MISFET の微細化に伴い、ゲート電極のより一層の低抵抗化が要求されてきている。また、ポリシリコンによるゲート電極では、空乏化の問題が無視でき

なくなっている。そのため、メタル単層のゲート電極構造が望まれている。また、ゲート絶縁膜については、より一層の薄膜化の要求から、 $\text{SiO}_2$  の代わりに金属酸化膜系の高誘電体膜（例えば  $\text{TiO}_2$  膜）を用いることが提案されている。しかしながら、 $\text{TiO}_2$  膜を通常の CVD 等で成膜した場合、以下のような問題が生じる。

## 【0003】

図9は、従来技術を説明するための工程断面図である。

## 【0004】

まず、図9(a)に示すように、シリコン基板100上に、ゲート絶縁膜となる10nm程度の  $\text{TiO}_2$  膜101を、LP-CVD法により成膜する。CVDガスとしては、例えば  $\text{Ti}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$  を用いればよい。

## 【0005】

次に、図9(b)に示すように、メタル電極材料のゲート絶縁膜への拡散を防ぐため、或いは仕事関数を制御するために、バリアメタルとして、例えば10～20nmの膜厚の  $\text{TiN}$  膜102を、 $\text{TiCl}_4$  と  $\text{NH}_3$  の混合ガス雰囲気にて CVD 法により成膜する。

## 【0006】

次に、図9(c)に示すように、ゲート電極となるW、Al、Cu等のメタル電極膜103をCVD法等で成膜する。バリアメタル膜102及びメタル電極膜103を成膜した後、反応性イオンエッチング等により、ゲート電極パターンを形成する。

## 【0007】

しかしながら、従来は、ゲート絶縁膜となる  $\text{TiO}_2$  膜101の膜構造に関して、以下のような問題があった。図10は、 $\text{TiO}_2$  膜101の膜構造を模式的に示したものであり、図10(a)は  $\text{TiO}_2$  膜101の断面図、図10(b)は  $\text{TiO}_2$  膜101の上面図である。

## 【0008】

図9(a)の工程において  $\text{TiO}_2$  膜101を成膜するときに、図10(a)及び(b)に示すように、 $\text{TiO}_2$  の結晶粒111間に明確な結晶粒界112が



形成される。そのため、結晶粒界 112 において絶縁性が劣化し、ゲート絶縁膜である  $TiO_2$  膜 101 の電氣的絶縁性が極端に劣化してしまう。したがって、特性や信頼性に優れた MIS トランジスタを作製することが著しく困難になってしまう。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

このように、ゲート絶縁膜として  $TiO_2$  等の金属酸化物を用いる場合、従来は、 $TiO_2$  等の結晶粒間に明確な結晶粒界が形成されるため、ゲート絶縁膜の電氣的絶縁性が著しく劣化するという問題があった。

## 【0010】

本発明は上記従来の課題に対してなされたものであり、ゲート絶縁膜等の絶縁膜の絶縁性を向上させることができ、特性及び信頼性の向上をはかることが可能な半導体装置及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明に係る半導体装置は、半導体基板の主面側に形成された絶縁膜を有し、該絶縁膜が、金属酸化物からなる複数の粒状絶縁領域と、隣接する粒状絶縁領域間に形成された非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域と、から構成されていることを特徴とする。

## 【0012】

本発明に係る半導体装置の製造方法は、半導体基板の主面側に金属化合物膜を形成する工程と、前記金属化合物膜を酸化して、前記金属化合物膜を構成する金属元素の金属酸化物からなる粒状絶縁領域と、隣接する粒状絶縁領域間に形成された非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域と、から構成される絶縁膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

## 【0014】

(実施形態 1)

図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る図であり、MIS トランジスタのゲート絶縁膜等、電氣的絶縁を行うための絶縁膜の構造を示した図である。図 1 (a) はその断面図、図 1 (b) はその上面図である。

【0015】

絶縁膜 10 の基本的な構造は、以下の通りである。絶縁膜 10 は、複数の粒状絶縁領域 11 と、隣接する粒状絶縁領域 11 間に形成された粒間絶縁領域 12 とから構成されている。粒状絶縁領域 11 は、金属酸化物からなる粒によって構成され、各粒状絶縁領域 11 は互いに離間している。粒間絶縁領域 12 は、非晶質絶縁物によって構成されている（構造 A とする）。

【0016】

上記構造 A に対応する製造方法は、以下の通りである。まず、半導体基板の主面側に所定の金属化合物膜を形成する。続いて、この金属化合物膜を酸化して、金属酸化物（金属化合物膜を構成する金属元素の金属酸化物）からなる粒状絶縁領域 11 を形成するとともに、非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域 12 を形成する（製造方法 A とする）。

【0017】

このように、絶縁膜 10 を粒状絶縁領域 11 と粒間絶縁領域 12 とで構成することにより、粒状絶縁領域 11 に含まれる結晶粒どおしが直接接触することがないため、結晶粒間の明確な結晶粒界がなくなる。そのため、絶縁膜のリーク電流を低減することができ、絶縁性の劣化を抑制することが可能となる。したがって、絶縁膜 10 を MIS トランジスタのゲート絶縁膜等に用いることにより、特性及び信頼性の向上をはかることができる。

【0018】

上記構造 A 及び製造方法 A の好ましい態様としては、以下の 3 態様があげられる。

【0019】

金属化合物膜は、粒状絶縁領域 11 の金属酸化物を構成する金属元素及びシリコンを少なくとも含んで構成されている。粒状絶縁領域 11 は、金属酸化物の結

晶を少なくとも含んで構成されている。粒間絶縁領域 12 は、シリコン、酸素及び粒状絶縁領域 11 の金属酸化物を構成する金属元素を少なくとも含んだ非晶質絶縁物で構成されている（構造 B、製造方法 B とする）。

【0020】

金属化合物膜は、粒状絶縁領域 11 の金属酸化物を構成する第 1 の金属元素及び第 1 の金属元素とは異なる第 2 の金属元素を少なくとも含んで構成されている。粒状絶縁領域 11 は、金属酸化物の結晶を少なくとも含んで構成されている。粒間絶縁領域 12 は、酸素及び第 2 の金属元素を少なくとも含んだ非晶質絶縁物で構成されている（構造 C、製造方法 C とする）。

【0021】

金属化合物膜は、粒状絶縁領域 11 の金属酸化物を構成する金属元素を少なくとも含んで構成されている。粒状絶縁領域 11 は、金属酸化物の結晶粒によって構成されている。粒間絶縁領域 12 は、粒状絶縁領域 11 の金属酸化物と同種の非晶質金属酸化物によって構成されている（構造 D、製造方法 D とする）。

【0022】

上記構造 A～D 及び製造方法 A～D のさらに好ましい態様としては、以下の態様があげられる。

【0023】

(1) 構造及び製造方法 B において、粒状絶縁領域 11 は、金属酸化物の結晶粒のみで構成されている、或いは金属酸化物の結晶粒及び該金属酸化物の非晶質を含んで構成されている。

【0024】

(2) 構造及び製造方法 D において、粒状絶縁領域 11 は、金属酸化物の単結晶粒のみで構成されている。

【0025】

(3) 構造及び製造方法 A において、粒状絶縁領域 11 を構成する結晶粒は、同一結晶面方位のなす角度が 10 度以下、望ましくは 5 度以下である複数の単結晶（金属酸化物の単結晶）の集合により構成されている。単結晶どおしのなす角度が 10 度以内であれば、仮に単結晶どおしが接触して結晶粒界が形成されたと

してしても、結晶粒界エネルギーは小さく、電氣的絶縁性をほとんど劣化させないためである。

【0026】

(4) 構造及び製造方法Bにおいて、粒間絶縁領域12を構成する非晶質絶縁物は、粒状絶縁領域11を構成する金属酸化物と同種の金属酸化物及びシリコン酸化物を少なくとも含み、場合によってはシリコン窒化酸化物或いはシリコン窒化物の少なくとも一つを含む。シリコン酸化物、シリコン窒化酸化物及びシリコン窒化物は、容易に非晶質となるため、粒間絶縁領域12の構成材料として適しているといえる。

【0027】

(5) 構造及び製造方法Cにおいて、粒間絶縁領域12を構成する第2の金属元素を含む第2の金属酸化物の結晶化温度は、粒状絶縁領域11を構成する第1の金属酸化物を含む第2の金属酸化物の結晶化温度より高い。第2の金属酸化物の結晶化温度が第1の金属酸化物の結晶化温度より高いため、第2の金属酸化物の非晶質が形成されやすくなる。

【0028】

(6) 構造及び製造方法Aにおいて、金属酸化物としては、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、ニオブ酸化物、又はアルミニウム酸化物等、シリコン酸化物よりも誘電率が高い金属酸化物の少なくとも一つがあげられる。

【0029】

(7) 構造及び製造方法Aにおいて、金属酸化物及び金属化合物膜に含まれる金属元素としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、又はアルミニウムの少なくとも一つがあげられる。

【0030】

(8) 構造及び製造方法Bにおいて、金属化合物膜としては、シリコンを含む金属窒化膜、シリコンを含む金属窒化酸化膜、シリコンを含む金属窒化炭化膜、シリコンを含む金属炭化膜、シリコンを含む金属酸化膜、シリコンを含む金属炭化酸化膜の少なくとも一つがあげられる。

【0031】

(9) 構造及び製造方法Dにおいて、金属化合物膜としては、金属窒化膜、金属窒化酸化膜、金属窒化炭化膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属炭化酸化膜の少なくとも一つがあげられる。

【0032】

(10) 構造及び製造方法Dにおいて、絶縁膜10の厚さは、10nm程度以下、望ましくは5nm程度以下にする。このように絶縁膜10の厚さを薄くすると、非晶質金属酸化物からなる粒間絶縁領域12を形成しやすくなる。

【0033】

(11) 構造及び製造方法Aにおいて、絶縁膜10をMISトランジスタのゲート絶縁膜として用いる場合、絶縁膜10の下地としては、シリコン基板、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜或いはシリコン窒化酸化膜があげられる。特に、シリコン基板と絶縁膜10との間に数原子層程度のシリコン酸化膜、シリコン窒化膜或いはシリコン窒化酸化膜が形成されていると、界面準位の制御が容易になるため、電子やホール移動度を高めることが可能となる。

【0034】

(実施形態2)

図1は、本発明の第2の実施形態に係る図であり、MISトランジスタのゲート絶縁膜等、電氣的絶縁を行うための絶縁膜の構造を示した図である。図2(a)はその断面図、図2(b)はその上面図である。

【0035】

本実施形態では、粒状絶縁領域11及び粒間絶縁領域12から構成される主絶縁領域10a(図1に示した絶縁膜10の領域に対応)の少なくとも一方の表面上に、該一方の表面を覆うように被覆絶縁領域13が形成されており、粒状絶縁領域11、粒間絶縁領域12及び被覆絶縁領域13によって絶縁膜10を構成している。被覆絶縁領域13は、粒間絶縁領域12を構成する非晶質絶縁物と同種の非晶質絶縁物によって構成されている。粒状絶縁領域11及び粒間絶縁領域12については、第1の実施形態と同様である。

【0036】

粒状絶縁領域 11 及び粒間絶縁領域 12 から構成される主絶縁領域 10a の表面は、粒状絶縁領域 11 に含まれる結晶粒によって凹凸が形成されている場合があり、モフォロジーの劣化を招く場合がある。本実施形態では、被覆絶縁領域 13 を形成することにより、このようなモフォロジーの劣化を抑制することが可能になる。

【0037】

(実施形態 3)

図 3 は、本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示した工程断面図である。

【0038】

まず、図 3 (a) に示すように、シリコン基板 30 上に、金属化合物膜 31 とし、厚さ 2 nm 程度のシリコンを含む TiN 膜を成膜する。このシリコンを含む TiN 膜 31 の成膜法としては、 $TiCl_4$ 、 $NH_3$  及び  $SiH_4$  の混合ガス雰囲気での CVD 法があげられる。

【0039】

また、シリコンを含む TiN 膜 31 を成膜する場合、混合ガスとしては、上述した  $TiCl_4 / NH_3 / SiH_4$  以外にも、以下の混合ガスを用いることができる。

【0040】

$(C_5H_5)(C_8H_8)Ti / NH_3 / SiH_4$  系、  
 $(C_5H_5)_2Ti[N(CH_3)_2]_2 / NH_3 / SiH_4$  系、  
 $(C_5H_5)_2TiCl_2 / NH_3 / SiH_4$  系、  
 $[(CH_3)_3SiCH_2]_4Ti / NH_3$  系、  
 $Ti[N(CH_3)_2]_4 / SiH_4$  系、  
 $Ti[N(C_2H_5)_2]_4 / SiH_4$  系、  
 $(C_5H_5)_2Ti(N_3)_2 / SiH_4$  系。

【0041】

後者の 3 種類の混合ガスは、 $NH_3$  や N ラジカルのような窒化剤がなくても TiN を成膜できるが、窒化剤を添加して成膜してもよい。

## 【0042】

また、Siを含むTiターゲット或いはN及びSiを含むTiターゲットをターゲットとして用いるとともに、Ar (Kr又はXeでもよい)とN (N<sub>2</sub>など)を含む混合ガスのプラズマを用いたスパッタ法 (真空蒸着法でもよい)によって、シリコンを含むTiN膜を成膜することも可能である。スパッタ法を用いる場合、ArやXeなどのターゲットをスパッタするイオン、及びターゲットから離脱した粒子のエネルギーを、最大で100 eV以下、望ましくは50 eV以下、より望ましくは20 eV以下程度にする。このようにすると、膜表面へのダメージを少なくできるため、より信頼性の高いゲート絶縁膜を形成することが可能である。

## 【0043】

次に、図3 (b) に示すように、O<sub>2</sub> 雰囲気、O<sub>3</sub> 雰囲気、酸素ラジカル雰囲気或いは水蒸気雰囲気中において、熱処理によりシリコンを含むTiN膜31の酸化を行う。この酸化処理により、第1の実施形態の構造Bに対応した絶縁膜32 (ゲート絶縁膜) が形成される。すなわち、TiO<sub>2</sub> 結晶粒からなる粒状絶縁領域33が形成されるとともに、隣接する粒状絶縁領域33間には非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域34が形成される。粒間絶縁領域34には、Ti酸化物及びシリコン酸化物が少なくとも含まれ、場合によってはシリコン窒化物或いはシリコン窒化酸化物等も含まれる。

## 【0044】

なお、上記酸化処理を過剰に行うことにより、シリコン基板30と絶縁膜32の界面にシリコン酸化膜を形成してもよい。

## 【0045】

また、シリコンを含むTiN膜31が薄くなるほど、酸化処理中に発生する窒素或いはシリコンを含むTiN膜31の成膜中に混入した塩素や炭素等の不純物が、酸化処理中に外方に拡散しやすくなるため、不純物の少ない良質な絶縁膜が得られやすい。従って、シリコンを含むTiN膜31の膜厚は、5 nm以下、望ましくは2 nm程度にすることが望ましい。膜厚の厚い絶縁膜32を形成する場合には、上記膜厚を有する膜厚の薄いシリコンを含むTiN膜31の成膜工程と

酸化工程とを繰り返し行う。これにより、膜厚の厚い絶縁膜 32 を形成することも可能である。

## 【0046】

次に、図 3 (c) に示すように、バリアメタル 35 として例えば TiN 膜を CVD 法により成膜し、さらにバリアメタル 35 上にゲート電極膜 36 として所望の金属膜を成膜する。

## 【0047】

以上の工程により、第 1 の実施形態の構造 B に対応した絶縁膜 32 をゲート絶縁膜に適用した構造が形成される。

## 【0048】

なお、TiO<sub>2</sub> 結晶粒 33 は、単一の単結晶粒であってもよく、同一結晶面方位のなす角度が 10 度以下、望ましくは 5 度以下の複数の単結晶粒の集合であってもよい。単結晶粒どおしのなす角度が 10 度以下では、それらの結晶粒界エネルギーが小さいため、絶縁性の劣化がほとんどないためである。

## 【0049】

また、シリコンを含む TiN 膜 31 の酸化を行う時に、過剰な酸化によりシリコン基板 30 と絶縁膜 32 の界面にシリコン酸化膜が形成され、その膜厚が厚すぎる場合がある。このような場合は、シリコンを含む TiN 膜 31 の成膜前に、あらかじめシリコン基板 30 上に 1 nm 程度の極薄いシリコン窒化酸化膜を、N<sub>2</sub>O 或いは N<sub>2</sub>O 等のガスを含む雰囲気中で形成しておき、このシリコン窒化酸化膜によってシリコン基板 30 が酸化されるのを防げばよい。また、あらかじめシリコン窒化酸化膜の代わりにシリコン酸化膜を形成しておいてもよい。

## 【0050】

また、本実施形態ではシリコンを含む TiN 膜 31 を酸化して絶縁膜 32 を形成するようにしたが、種々の変形が可能である。

## 【0051】

絶縁膜 32 に含まれる金属酸化物を構成する金属元素としては、上記 Ti の他に、Zr、Hf、Ta、Nb、Al を用いることも可能である。以下、これらの金属元素を用いた例を列挙する。



【0052】

$\text{TaCl}_5 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、 $\text{TaBr}_5 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、或いは  $\text{TaI}_5 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガスを用いたCVD法によってSiを含むTa<sub>2</sub>N膜を形成し、このTa<sub>2</sub>N膜を酸化する。これにより、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の結晶粒を少なくとも含む粒状絶縁領域33が形成されるとともに、Ta酸化物及びシリコン酸化物等を含む粒間絶縁領域34が形成される。

【0053】

$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5) / \text{SiH}_4$  系の混合ガスを用いたCVD法によって、Cを1%以上含有するSiを含む $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜を形成し、この $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜をオゾンを用いて酸化することにより、CをOに置換する。これにより、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の結晶粒を少なくとも含む粒状絶縁領域33が形成されるとともに、Ta酸化物及びシリコン酸化物等を含む粒間絶縁領域34が形成される。

【0054】

$\text{NbCl}_5 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、 $\text{NbBr}_5 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、或いは  $\text{NbI}_5 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガスを用いたCVD法によってSiを含むNb<sub>2</sub>N膜を形成し、このNb<sub>2</sub>N膜を酸化する。これにより、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の結晶粒を少なくとも含む粒状絶縁領域33が形成されるとともに、Nb酸化物及びシリコン酸化物等を含む粒間絶縁領域34が形成される。

【0055】

$\text{TiBr}_4 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、或いは  $\text{TiI}_4 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガスを用いたCVD法によってSiを含むTi<sub>2</sub>N膜を形成し、このTi<sub>2</sub>N膜を酸化する。これにより、 $\text{TiO}_2$  の結晶粒を少なくとも含む粒状絶縁領域33が形成されるとともに、Ti酸化物及びシリコン酸化物等を含む粒間絶縁領域34が形成される。

【0056】

$\text{ZrCl}_4 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、 $\text{ZrBr}_4 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、 $\text{ZrI}_4 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガス、或いは  $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4 / \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$  系の混合ガスを用いたCVD法によってSiを含むZr<sub>2</sub>N膜を

形成し、このZrN膜を酸化する。これにより、 $ZrO_2$ の結晶粒を少なくとも含む粒状絶縁領域33が形成されるとともに、Zr酸化物及びシリコン酸化物等を含む粒間絶縁領域34が形成される。

## 【0057】

HfCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>系の混合ガス、HfBr<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>系の混合ガス、或いはHfI<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>系の混合ガスを用いたCVD法によってSiを含むHfN膜を形成し、このHfN膜を酸化する。これにより、HfO<sub>2</sub>の結晶粒を少なくとも含む粒状絶縁領域33が形成されるとともに、Hf酸化物及びシリコン酸化物等を含む粒間絶縁領域34が形成される。

## 【0058】

このように、Si及び金属元素を含む金属化合物膜を酸化することにより、金属酸化物及びシリコン酸化物等を含む非晶質の粒間絶縁領域34が容易に形成される。

## 【0059】

また、上述した例では、Si及び金属元素を含む金属化合物膜を酸化することにより、金属酸化物の結晶を含む粒状絶縁領域33と、金属酸化物及びシリコン酸化物等を含む非晶質の粒間絶縁領域34を形成するようにしたが、以下に示すような例も考えられる。

## 【0060】

まず、第1の金属元素及び第1の金属元素とは異なる第2の金属元素を少なくとも含む金属化合物膜をシリコン基板30上に形成する。この金属化合物膜を酸化することにより、第1の金属元素の金属酸化物（第1の金属酸化物）で構成される粒状絶縁領域33と、第2の金属元素の金属酸化物で構成される粒間絶縁領域34とからなる絶縁膜32を形成する（第2の金属酸化物）。

## 【0061】

このとき、第2の金属酸化物の結晶化温度が第1の金属酸化物の結晶化温度よりも高くなるように、第1の金属元素及び第2の金属元素を選択しておく。酸化温度を、第1の金属酸化物の結晶化温度よりも高く、第2の金属酸化物の結晶化温度よりも低くすることで、結晶粒状態の第1の金属酸化物と非晶質状態の第2

の金属酸化物を形成することが可能となり、図3に示した構造と同様の構造を得ることができる。

## 【0062】

## (実施形態4)

図4は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示した工程断面図である。

## 【0063】

まず、図4(a)に示すように、シリコン基板40上に、金属化合物膜41として、厚さ5nm以下、望ましくは2nm程度のTiN膜を成膜する。このTiN膜41の成膜法としては、 $\text{TiCl}_4$  及び $\text{NH}_3$  の混合ガス雰囲気でのCVD法があげられる。

## 【0064】

また、TiN膜41を成膜する場合、混合ガスとしては、上述した $\text{TiCl}_4$  / $\text{NH}_3$  以外にも、以下の混合ガスを用いることができる。

## 【0065】

$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ti}/\text{NH}_3$  系、  
 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2/\text{NH}_3$  系、  
 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/\text{NH}_3$  系、  
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_4\text{Ti}/\text{NH}_3$  系、  
 $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  系、  
 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$  系、  
 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$  系。

## 【0066】

後者の3種類の混合ガスは、 $\text{NH}_3$  やNラジカルのような窒化剤がなくてもTiNを成膜できるが、窒化剤を添加して成膜してもよい。

## 【0067】

また、Tiターゲット或いはNを含むTiターゲットをターゲットとして用いるとともに、Ar(Kr又はXeでもよい)とN( $\text{N}_2$  など)を含む混合ガスのプラズマを用いたスパッタ法(真空蒸着法でもよい)によって、TiN膜を成膜

することも可能である。スパッタ法を用いる場合、ArやXeなどのターゲットをスパッタするイオン、及びターゲットから離脱した粒子のエネルギーを、最大で100 eV以下、望ましくは50 eV以下、より望ましくは20 eV以下程度にする。このようにすると、成膜表面へのダメージを少なくできるため、より信頼性の高いゲート絶縁膜を形成することが可能である。

## 【0068】

次に、図4(b)に示すように、 $O_2$  雰囲気、 $O_3$  雰囲気、酸素ラジカル雰囲気或いは水蒸気雰囲気中において、熱処理(500℃以下が望ましい)によりTiN膜41の酸化を行う。この酸化処理により、第1の実施形態の構造Dに対応した絶縁膜42(ゲート絶縁膜)が形成される。すなわち、 $TiO_2$  結晶粒からなる粒状絶縁領域43が形成されるとともに、隣接する粒状絶縁領域43間には $TiO_2$  の非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域44が形成される。

## 【0069】

TiN膜41の膜厚が2 nmと薄いため、膜厚が厚い場合に比べて結晶化エネルギーが非常に高くなる。そのため、10 nm以上の膜厚の厚いTiNを酸化した時のように、結晶粒が大きく成長して結晶粒どおしがぶつかり合うことがない。したがって、明確な結晶粒界を形成することはなく、隣接する $TiO_2$  結晶粒(粒状絶縁領域43)間には非晶質 $TiO_2$  からなる粒間絶縁領域44が形成される。

## 【0070】

図5は、 $TiO_2$  膜厚を変化させたときの、TiN膜の酸化温度に対する $TiO_2$  結晶粒径を示したものである。また、図6は、図5のA、B及びC点における $TiO_2$  膜の膜構造を示したものである。

## 【0071】

酸化温度が低い場合には、 $TiO_2$  膜厚が厚くても結晶粒径の大きな $TiO_2$  が成長し難い(例えば、図5のA点に対応)。したがって、 $TiO_2$  膜は図6(a)に示すような構造となる。 $TiO_2$  膜厚が薄い場合には、酸化温度が高くても結晶粒径の大きな $TiO_2$  は成長しない(例えば、図5のB点に対応)。したがって、 $TiO_2$  膜は図6(b)に示すような構造となる。酸化温度が高く、か

つ $\text{TiO}_2$ 膜厚が厚い場合には、結晶粒の大きな $\text{TiO}_2$ が成長し（例えば、図5のC点に対応）、隣接する $\text{TiO}_2$ 結晶粒間に明確な明確な結晶粒界が形成され、 $\text{TiO}_2$ 膜は図6（c）に示すような構造となる。したがって、 $\text{TiO}_2$ 膜厚及び酸化温度を適当に選定することにより、結晶粒間に非晶質領域が形成されたりーク電流の少ない $\text{TiO}_2$ 膜を得ることが可能となる。

## 【0072】

次に、図4（c）に示すように、バリアメタル45として例えば $\text{TiN}$ 膜をCVD法により成膜し、さらにバリアメタル45上にゲート電極膜46として所望の金属膜を成膜する。

## 【0073】

以上の工程により、第1の実施形態の構造Dに対応した絶縁膜42をゲート絶縁膜に適用した構造が形成される。

## 【0074】

なお、 $\text{TiO}_2$ 結晶粒43は、単一の単結晶粒であってもよく、同一結晶面方位のなす角度が10度以下、望ましくは5度以下の複数の単結晶粒の集合であってもよい。単結晶粒同士のなす角度が10度以下では、それらの結晶粒界エネルギーが小さいため、絶縁性の劣化がほとんどないためである。

## 【0075】

また、本実施形態では $\text{TiN}$ 膜41を酸化して絶縁膜42を形成するようにしたが、種々の変形が可能である。

## 【0076】

絶縁膜42に含まれる金属酸化物を構成する金属元素としては、上記Tiの他に、Zr、Hf、Ta、Nb、Alを用いることも可能である。以下、これらの金属元素を用いた例を列挙する。

## 【0077】

$\text{TaCl}_5/\text{NH}_3$ 系の混合ガス、 $\text{TaBr}_5/\text{NH}_3$ 系の混合ガス、 $\text{TaI}_5/\text{NH}_3$ 系の混合ガス、或いは $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_5\text{Ta}$ ガスを用いたCVD法によって $\text{TaN}$ 膜を形成し、この $\text{TaN}$ 膜を酸化する。これにより、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の結晶粒からなる粒状絶縁領域43が形成されるとともに、非晶質の $\text{Ta}_2\text{O}_5$

5 からなる粒間絶縁領域 44 が形成される。

【0078】

Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) / SiH<sub>4</sub> 系の混合ガスを用いた CVD 法によって、タンタル窒化酸化膜を形成し、この膜を酸化することにより N を O に置換する。または、この混合ガス系において C を 1% 以上含有するタンタル窒化酸化膜を形成するか、或いは Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) のみを用いて C を 1% 以上含有する Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を形成し、これらの膜をオゾンを用いて酸化することにより、C や N を O に置換する。これらの方法により、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶粒からなる粒状絶縁領域 43 が形成されるとともに、非晶質の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> からなる粒間絶縁領域 44 が形成される。

【0079】

NbCl<sub>5</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガス、NbBr<sub>5</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガス、或いは NbI<sub>5</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガスを用いた CVD 法によって NbN 膜を形成し、この NbN 膜を酸化する。これにより、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶粒からなる粒状絶縁領域 43 が形成されるとともに、非晶質の Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> からなる粒間絶縁領域 44 が形成される。

【0080】

TiBr<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガス、或いは TiI<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガスを用いた CVD 法によって TiN 膜を形成し、この TiN 膜を酸化する。これにより、TiO<sub>2</sub> の結晶粒からなる粒状絶縁領域 43 が形成されるとともに、非晶質の TiO<sub>2</sub> からなる粒間絶縁領域 44 が形成される。

【0081】

ZrCl<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガス、ZrBr<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガス、ZrI<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガス、Zr [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガス、或いは Zr [N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> / NH<sub>3</sub> 系の混合ガスを用いた CVD 法によって ZrN 膜を形成し、この ZrN 膜を酸化する。これにより、ZrO<sub>2</sub> の結晶粒からなる粒状絶縁領域 43 が形成されるとともに、非晶質の ZrO<sub>2</sub> からなる粒間絶縁領域 44 が形成される。

【0082】

$\text{HfCl}_4/\text{NH}_3$  系の混合ガス、 $\text{HfBr}_4/\text{NH}_3$  系の混合ガス、或いは  $\text{HfI}_4/\text{NH}_3$  系の混合ガスを用いた CVD 法によって HfN 膜を形成し、この HfN 膜を酸化する。これにより、 $\text{HfO}_2$  の結晶粒からなる粒状絶縁領域 43 が形成されるとともに、非晶質の  $\text{HfO}_2$  からなる粒間絶縁領域 44 が形成される。

## 【0083】

このように、金属元素を含む膜厚の薄い金属化合物膜を酸化することにより、金属酸化物の結晶粒からなる粒状絶縁領域 43 が形成されるとともに、該金属酸化物の非晶質領域からなる粒間絶縁領域 44 が容易に形成される。

## 【0084】

## (実施形態 5)

図 7 (a) ~ 図 8 (f) は、本発明の第 5 の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示した工程断面図である。

## 【0085】

上述した第 1 ~ 第 4 の実施形態では、MIS トランジスタのゲート絶縁膜等に用いる絶縁膜の構造及び成膜方法について説明したが、本実施形態は、このような構造及び成膜法をダマシゲート構造を有する MIS トランジスタに適用した例である。

## 【0086】

まず、図 7 (a) に示すように、シリコン基板 50 に STI 技術等を用いて素子分離領域 51 を形成する。続いて、例えば厚さ 6 nm 程度のダミーゲート酸化膜 52、300 nm 程度のダミーポリシリコン膜 53 及び 50 nm 程度のシリコン窒化膜 54 の積層構造からなるダミーゲート構造を、酸化技術、CVD 技術、リソグラフィ技術及び RIE 技術等を用いて形成する。その後、イオン注入技術を用いてソース・ドレイン拡散層のエクステンション領域 55 を形成する。さらに、シリコン窒化膜 56 からなる幅が 40 nm 程度のゲート側壁膜を、CVD 技術と RIE 技術を用いて形成する。

## 【0087】

次に、図 7 (b) に示すように、イオン注入技術により高濃度のソース・ドレ

イン拡散層 57 を形成する。続いて、サリサイドプロセス技術を用いて、ダミーゲートをマスクとして、ソース・ドレイン領域のみに 40 nm 程度の  $\text{CoSi}_2$  又は  $\text{TiSi}_2$  等の金属シリサイド膜 58 を形成する。

## 【0088】

次に、図 7 (c) に示すように、層間絶縁膜 59 として、例えば  $\text{SiO}_2$  膜を CVD 法により全面に堆積する。その後、CMP 技術によって平坦化処理を行うことにより、シリコン窒化膜 54 及び 56 の表面を露出させる。

## 【0089】

次に、図 8 (d) に示すように、例えばリン酸を用いて、ダミーゲート上部のシリコン窒化膜 54 を層間絶縁膜 59 に対して選択的に除去する。このとき、ゲート側壁のシリコン窒化膜 56 もポリシリコン膜 53 の高さ程度までエッチングされる。続いて、例えばラジカル原子エッチング技術を用いて、ポリシリコン膜 53 を層間絶縁膜 59 及びシリコン窒化膜 56 に対して選択的に除去する。

## 【0090】

次に、図 8 (e) に示すように、フッ酸等のウェットエッチング処理により、ダミーゲート酸化膜 52 を除去する。その後、ゲート絶縁膜 60 を形成する。このゲート絶縁膜 60 には、第 1 ～ 第 4 の実施形態で示した構造及び成膜法による絶縁膜を用いる。続いて、ゲート絶縁膜 60 上にゲート電極 61 となる電極膜を形成する。

## 【0091】

次に、図 8 (f) に示すように、CMP 技術を用いて、ゲート絶縁膜 60 及びゲート電極 61 の平坦化処理を、層間絶縁膜 59 が露出するまで行う。

## 【0092】

以上の工程により、ゲート絶縁膜 60 が高誘電体膜、ゲート電極 61 がメタル電極で形成され、ソース・ドレイン領域に金属シリサイドを用いた MIS トランジスタが完成する。

## 【0093】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが



可能である。

【0094】

【発明の効果】

本発明によれば、絶縁膜を粒状絶縁領域と粒間絶縁領域とで構成することにより、粒状絶縁領域に含まれる結晶粒どおしが直接接触することを防止することができる。そのため、結晶粒間の明確な結晶粒界をなくすことができ、絶縁性の劣化を抑制することが可能となる。したがって、この絶縁膜をMISトランジスタのゲート絶縁膜に用いることにより、特性及び信頼性に優れたMISトランジスタを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施形態における絶縁膜の構造を模式的に示した図。

【図2】

本発明の第2の実施形態における絶縁膜の構造を模式的に示した図。

【図3】

本発明の第3の実施形態における主として絶縁膜の形成方法を示した工程断面図。

【図4】

本発明の第4の実施形態における主として絶縁膜の形成方法を示した工程断面図。

【図5】

TiO<sub>2</sub> 膜厚を変化させたときの、TiN膜の酸化温度に対するTiO<sub>2</sub> 結晶粒径を示した図。

【図6】

図5のA、B及びC点におけるTiO<sub>2</sub> 膜の膜構造を模式的に示した図。

【図7】

本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造工程の一部を示した工程断面図。

【図8】

本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造工程の一部を示した工程断面図。

【図9】

従来技術を説明するための工程断面図。

【図10】

従来技術に係る絶縁膜の膜構造を模式的に示した図。

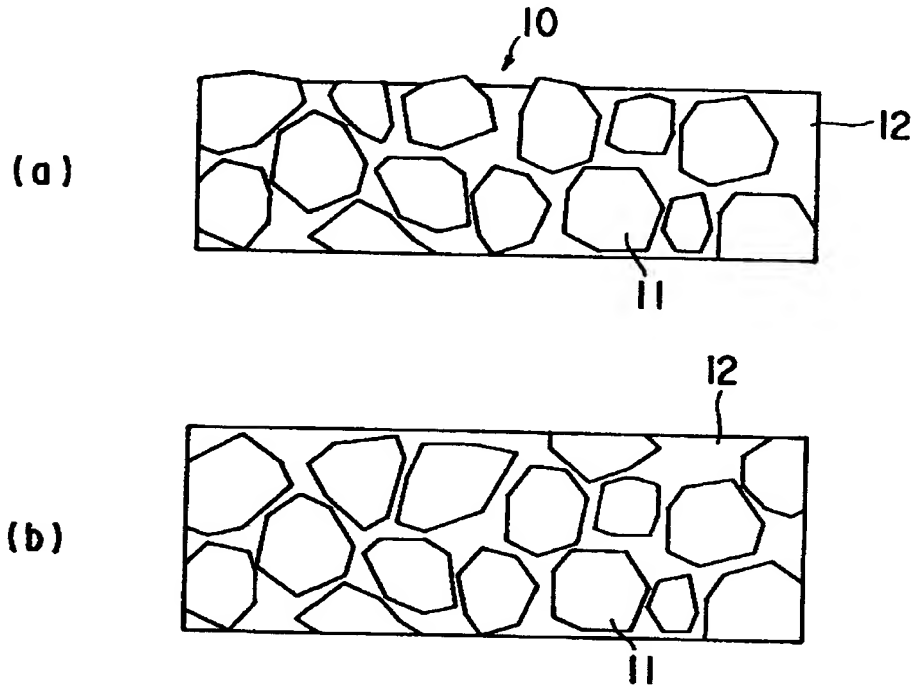
【符号の説明】

- 10、32、42…絶縁膜
- 11、33、43…粒状絶縁領域
- 12、34、44…粒間絶縁領域
- 13…被覆絶縁領域
- 30、40…シリコン基板
- 31、41…金属化合物膜
- 35、45…バリアメタル
- 36、46…ゲート電極膜
- 50…シリコン基板
- 51…素子分離領域
- 52…ダミーゲート酸化膜
- 53…ダミーポリシリコン膜
- 54、56…シリコン窒化膜
- 55、57…ソース・ドレイン拡散層
- 58…金属シリサイド膜
- 59…層間絶縁膜
- 60…ゲート絶縁膜
- 61…ゲート電極

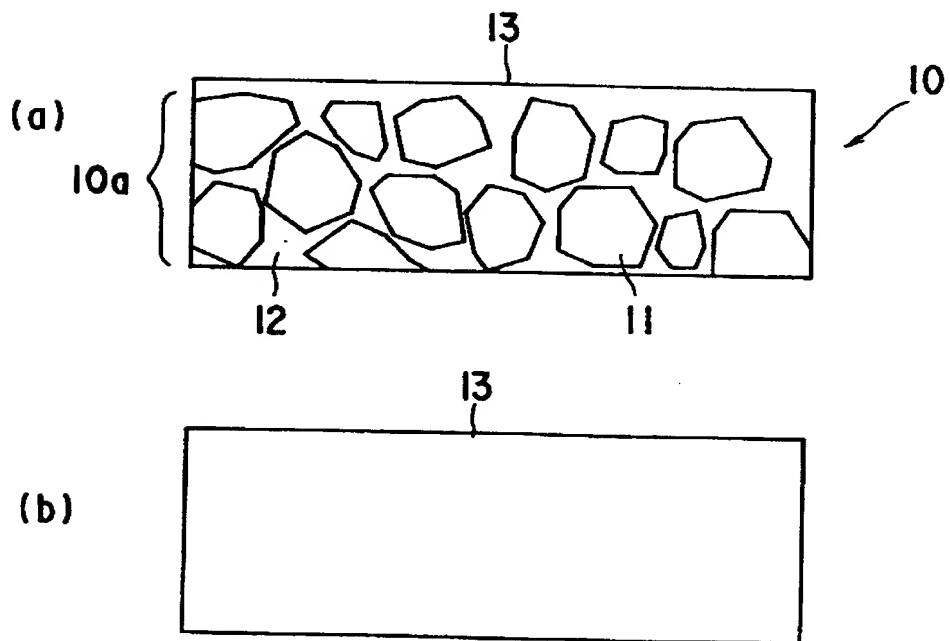
【書類名】

図面

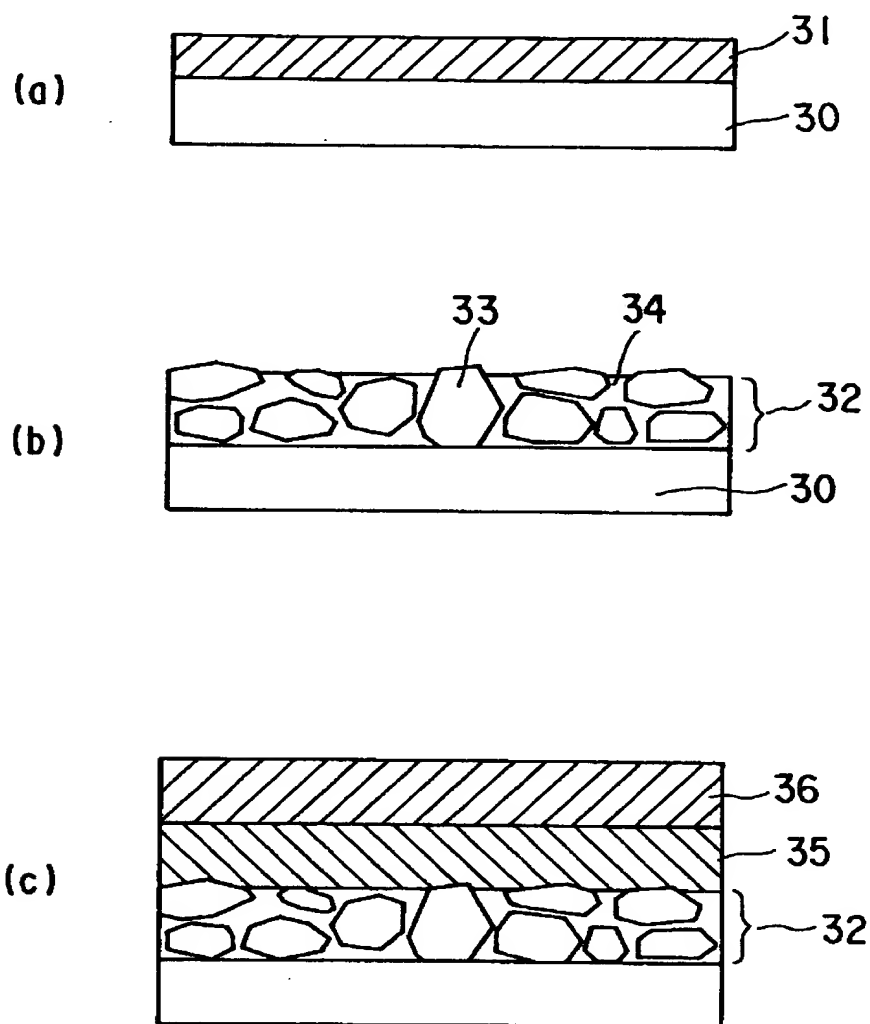
【図 1】



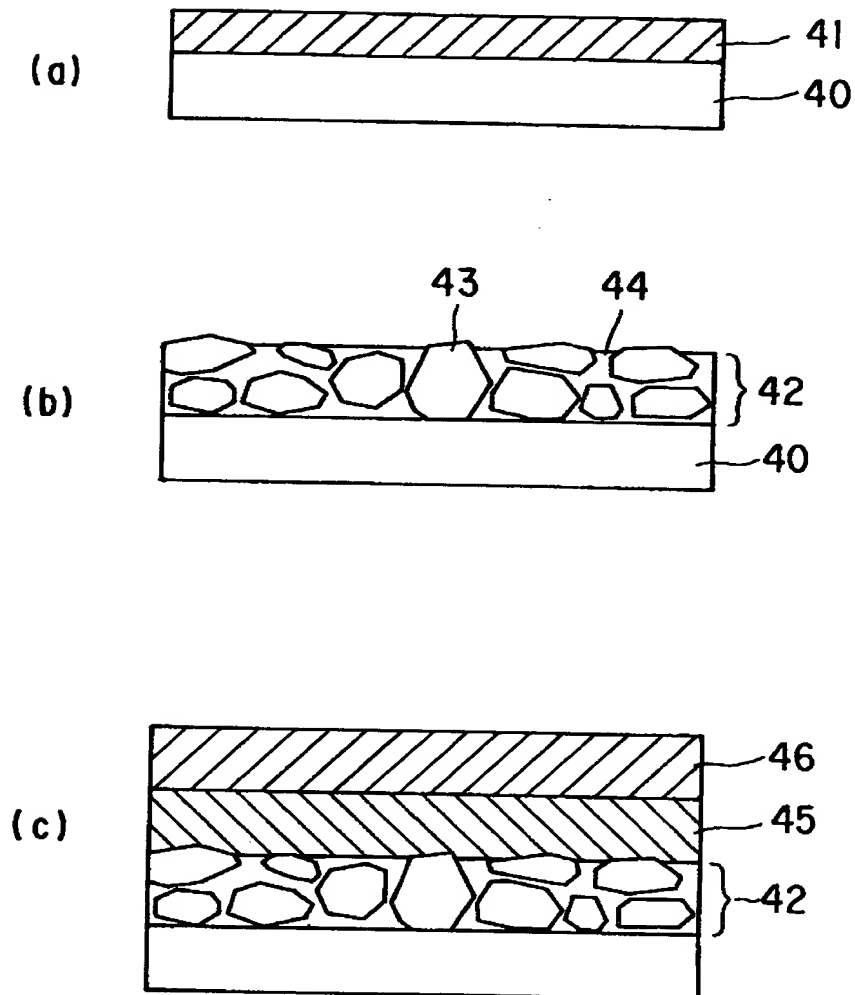
【図 2】



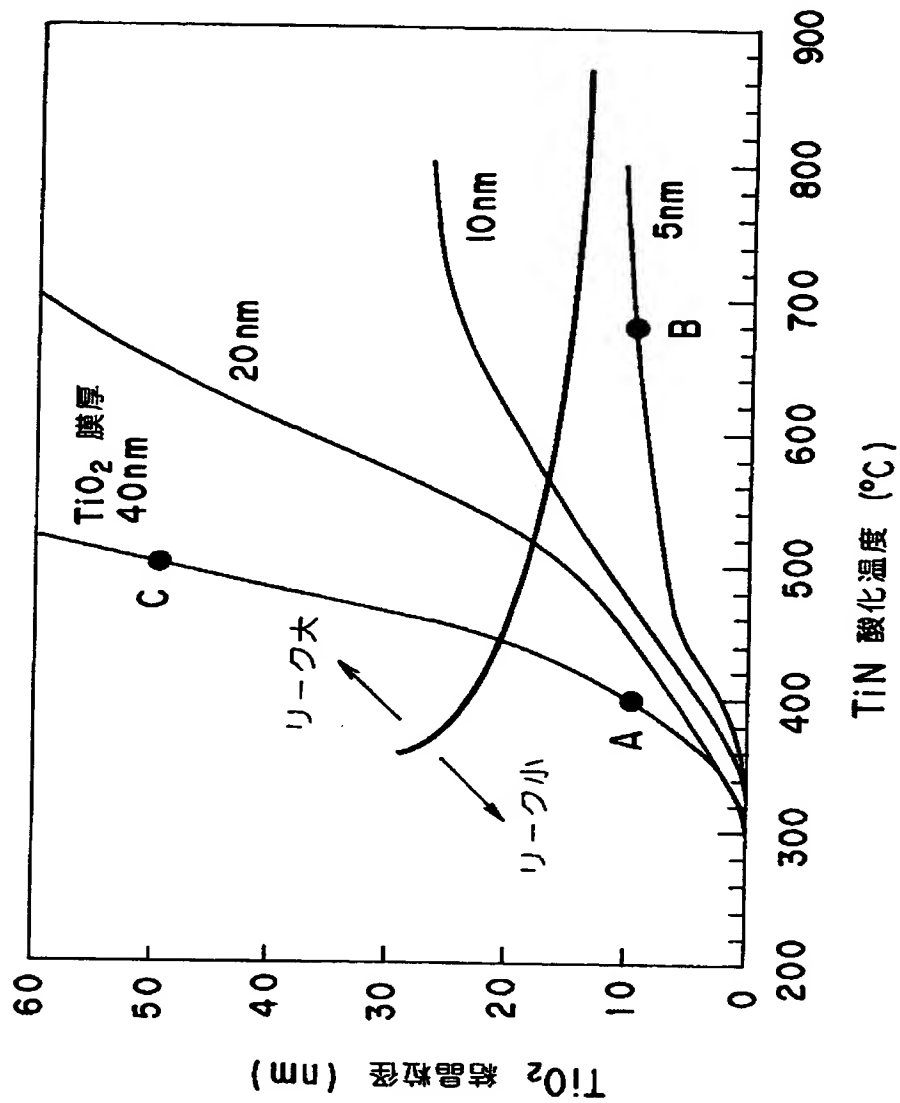
【図 3】



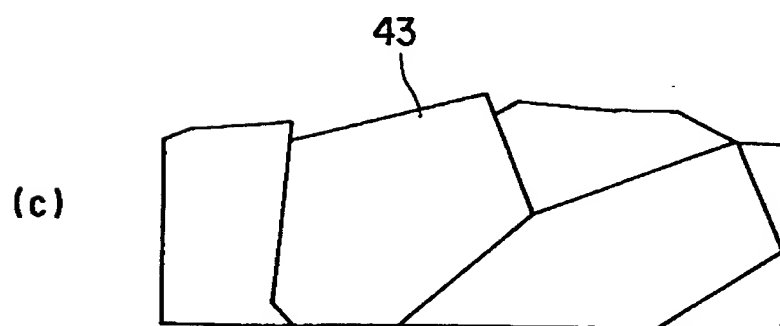
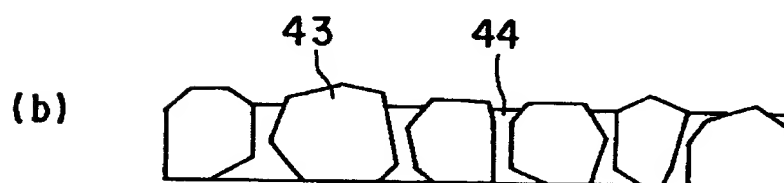
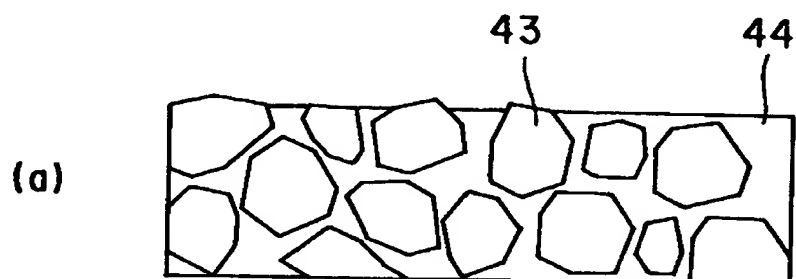
【図 4】



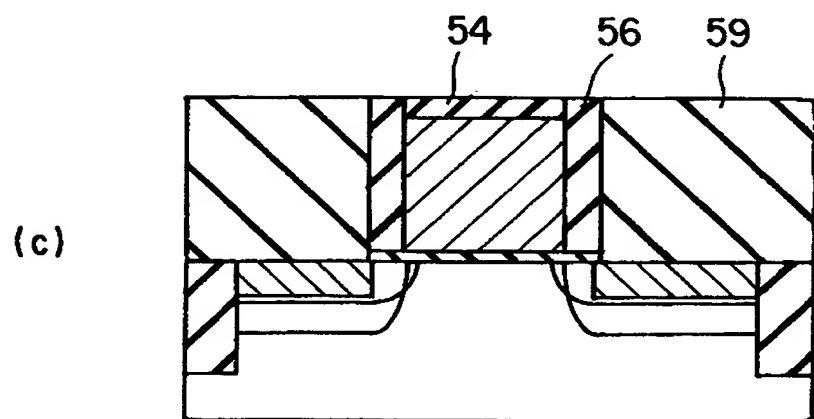
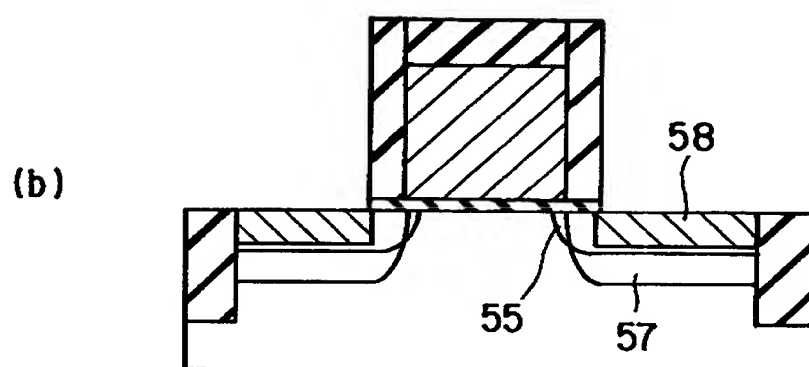
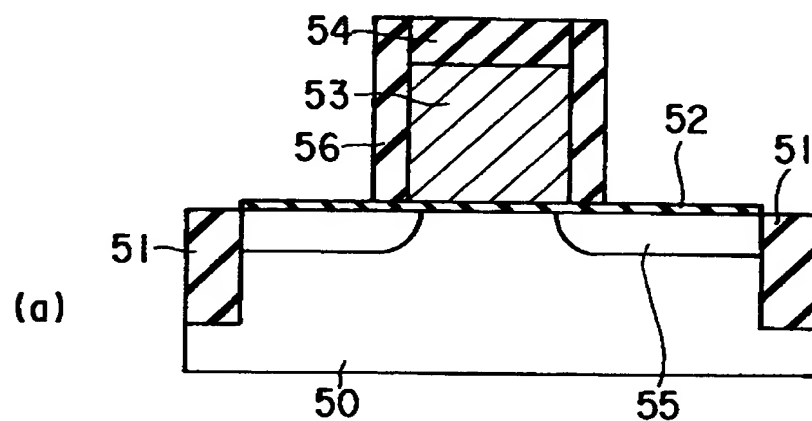
【図 5】



【図 6】

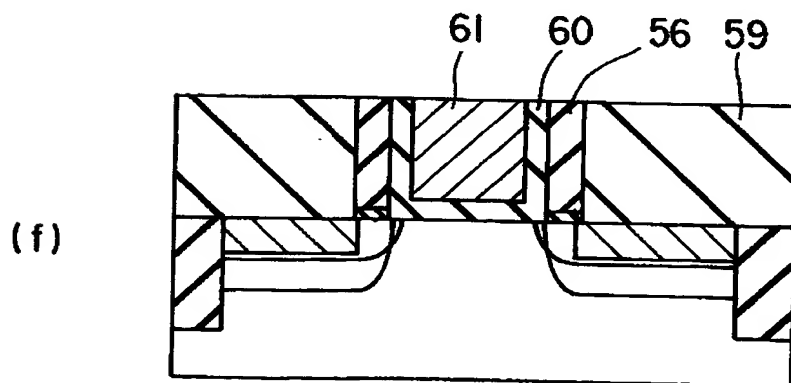
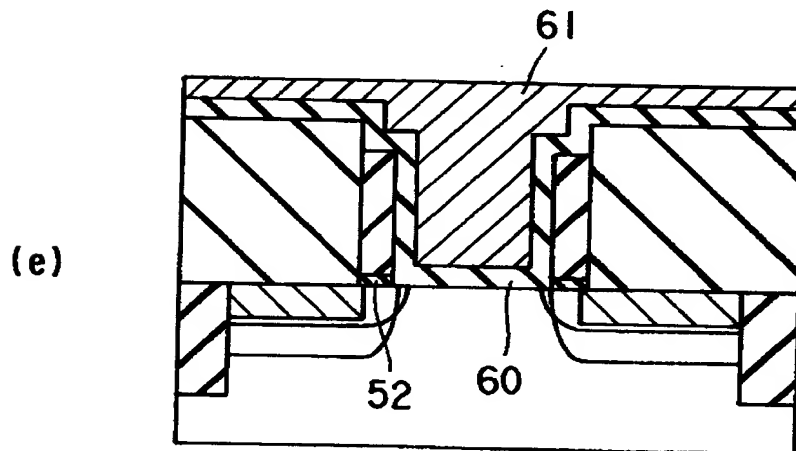
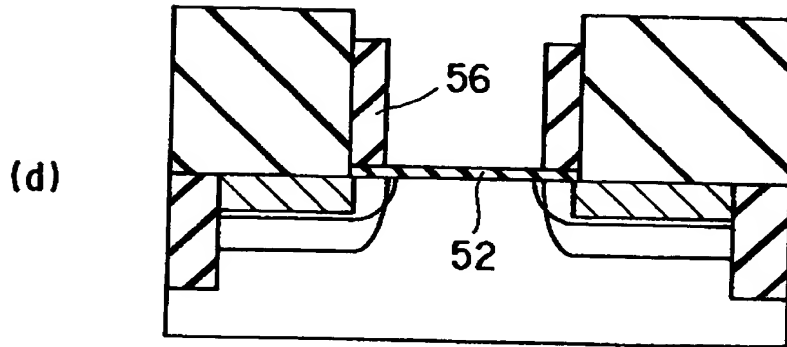


【図 7】

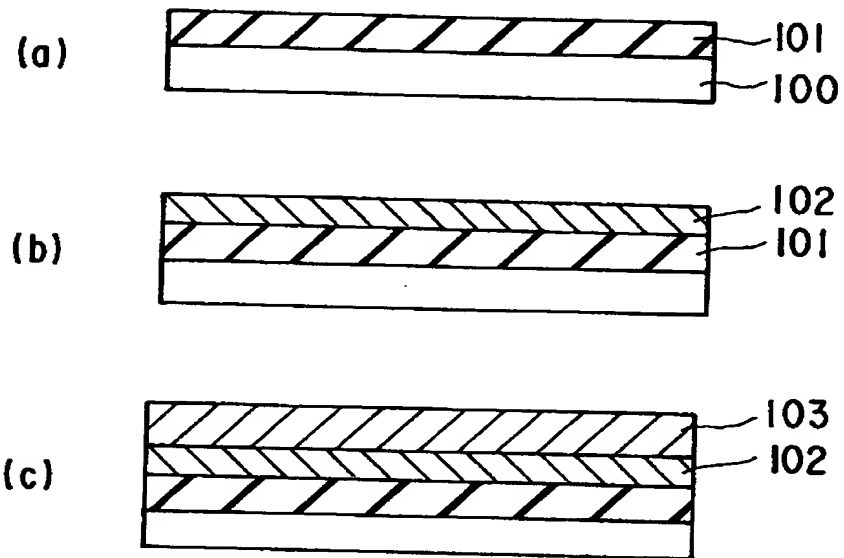




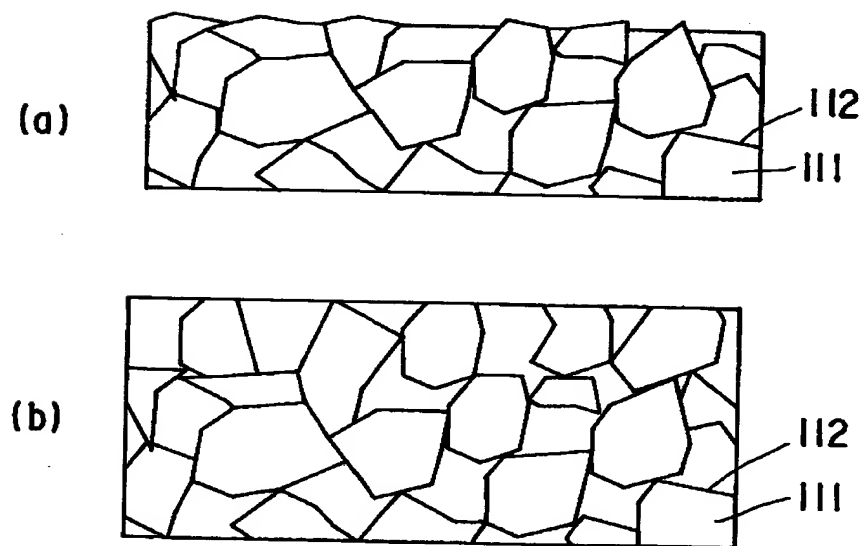
【図 8】



【図9】



【図10】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】    絶縁膜の絶縁性を向上させる。

【解決手段】    半導体基板の主面側に形成された絶縁膜 1 0 を有し、絶縁膜 1 0 が、金属酸化物からなる複数の粒状絶縁領域 1 1 と、隣接する粒状絶縁領域間に形成された非晶質絶縁物からなる粒間絶縁領域 1 2 と、から構成されている。

【選択図】        図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
氏 名 株式会社東芝